

Method of treatment for rendering halogenated organic compounds harmless

Patent Number: ☐ US6068777
Publication date: 2000-05-30
Inventor(s): ITO HIROYUKI (JP); KIMURA TOSHIMUNE (JP)
Applicant(s): DOWA MINING CO (JP)
Requested Patent: ☐ JP10263522
Application Number: US19980048493 19980326
Priority Number(s): JP19970093145 19970327
IPC Classification: C02F1/70
EC Classification: C02F1/70C, A62D3/00E5, B09C1/00B, B09C1/08
Equivalents:

Abstract

The reduction of halogenated organic compounds with an iron powder can be markedly accelerated to realize an enhanced reaction rate by the combined use of a reducing substance that is water-soluble and which exhibits weak acidity in water. The reducing substance such as sodium hydrogensulfite may be injected into the ground simultaneously with the iron powder or it may be preliminarily added to the contamination source via a different route than the iron powder which is subsequently injected. An amount of water containing 100 ppm of trichloroethylene (TCE) as a halogenated organic compound was provide; 500 ppm of sodium hydrogensulfite was added and 6,000 ppm of an iron powder was subsequently added; the time profile of the TCE concentration in the mixture was measured; as shown in FIG. 1, the TCE concentration decreased rapidly with the lapse of time and more than 90% of TCE was reduced in 8 days.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

特開平10-263522

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
 B 0 9 C 1/02
 1/08
 C 0 2 F 1/58
 1/70 Z A B

F I
 B 0 9 B 3/00 3 0 4 K
 C 0 2 F 1/58 A
 L
 1/70 Z A B Z

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-93145

(22) 出願日 平成9年(1997)3月27日

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 木村 利宗

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 裕行

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸岡 政彦

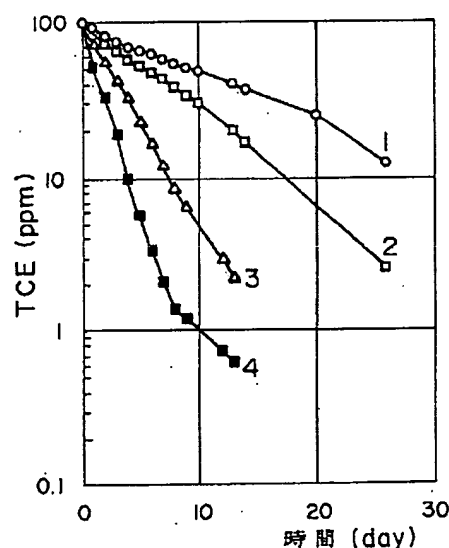
(54) 【発明の名称】 有機ハロゲン化合物の無害化処理法

(57) 【要約】

【課題】 鉄粉による原位置還元法を改良して、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌および地下水を速やかに浄化処理する方法を提供する。

【解決手段】 水中で弱酸性を示す還元性物質を併用することによって鉄粉による有機ハロゲン化合物の還元が著しく促進され、反応速度を速めることができる。亜硫酸水素ナトリウムは鉄粉と一緒に同時に地下に注入してもよいし、あるいは鉄粉注入とは別の経路で予め被処理汚染源に添加してもよい。有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレン (TCE) 100 ppm を含有する水に亜硫酸水素ナトリウムを500 ppm 加え、さらに鉄粉を6000 ppm 添加してTCE濃度の経時変化を測定した結果、図1に示されるように時間の経過と共にTCE濃度は急速に減少し、8日後にはTCEの90%以上が還元された。

TCE 濃度の経時変化



- 1: Fe = 6000 ppm, NaHSO₃ = 無添加
 2: Fe = 12000 ppm, NaHSO₃ = 無添加
 3: Fe = 6000 ppm, NaHSO₃ = 500 ppm
 4: Fe = 12000 ppm, NaHSO₃ = 500 ppm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ハロゲン化合物で汚染された土壌内に鉄粉を含有する鉄粉分散層を形成し、該鉄粉分散層を上記汚染土壌内を流れる地下水または土壌水分と接触させることによって土壌および地下水の有機ハロゲン化合物を無害化する土壌および地下水の浄化方法において、鉄粉と共に水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質を土壌中に散布することを特徴とする土壌および地下水の浄化方法。

【請求項2】 有機ハロゲン化合物がトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタンおよび1, 1, 2-トリクロロエタンから成る群から選ばれる請求項1記載の土壌および地下水の浄化方法。

【請求項3】 水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質が窒素および燐を含むものを除く無機化合物から選ばれる請求項1～2のいずれかに記載の土壌および地下水の浄化方法。

【請求項4】 反応のpHが3.5～8である請求項1～3のいずれかに記載の地下水の浄化方法。

【請求項5】 水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質の添加量が被処理地下水に対して100ppm以上である請求項2記載の土壌および地下水の浄化方法。

【請求項6】 水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質の添加量が被処理地下水に対して500ppm～10000ppmの範囲内にある請求項3記載の土壌および地下水の浄化方法。

【請求項7】 前記水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質が亜硫酸水素ナトリウム、二亜硫酸ナトリウムおよびピロ亜硫酸ナトリウムからなる群より選ばれた1種または2種以上の化合物である請求項1～4のいずれかに記載の地下水の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、汚染された土壌および地下水の浄化方法に関し、更に詳しくは汚染された土壌および地下水中に含有される有機ハロゲン化合物を鉄粉と水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質との併用により浄化することを目的とする。

【0002】

【従来の技術】従来、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌および地下水から有機ハロゲン化合物を除去する方法として、汚染物質の揮発性を利用した土壌ガス吸引法（SVE法）や地下水揚水処理法（P&T法）等が知られている。これらはいずれも土壌中のガス成分または地下水そのものをいったん地上へ引き上げて汚染物質を処理する方法である。これらの方法では汚染物質を処理するための用地や施設が必要であり、そのための初期投資が避けられない。また汚染物質を地上の処理施設まで運搬するための手段と費用を要し、さらに処理の効果が汚

染形態、汚染地域および地形に左右されやすいという欠点があった。

【0003】これに対し、汚染物質を原位置で浄化する方法がいくつか提案されている。例えば、特願平7-93138および特願平8-248872のように、汚染地下水を地下の鉄粉層に接触させて浄化する方法がある。これらは、安価な鉄粉を使って地下水中の重金属と有機塩素化合物を一括除去できる有効な方法であるが、鉄粉を単独で使用する場合、短期間で汚染物質を浄化するには反応速度が必ずしも十分でないという課題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のように地下の鉄粉層に汚染物質を接触させる方法は、汚染物質を低コストで原位置浄化処理できる有効な方法であるが、限られた時間内に浄化処理を完了したい場合には反応速度を上げる必要がある。

【0005】したがって本発明の目的は、有機ハロゲン化合物によって汚染された土壌および地下水を対象とし、鉄粉による原位置還元法を改良して速やかに有機ハロゲン化合物を主として原位置で浄化処理する方法を提供することにある。ただし、原位置外の実施も制約するものではない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、亜硫酸水素ナトリウムを一例とする水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質を併用することによって鉄粉と有機ハロゲン化合物の反応速度を増大できることを見だし、本発明法を提供することができた。

【0007】すなわち、本発明法によれば、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌内に鉄粉を含有する鉄粉分散層を形成し、該鉄粉分散層を上記汚染土壌内を流れる地下水と接触させることによって土壌および地下水の有機ハロゲン化合物を無害化する土壌および地下水の浄化方法において、鉄粉と共に水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質を土壌中に散布することによって土壌および地下水を速やかに浄化することができる。前記有機ハロゲン化合物はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 1, 1-トリクロロエタンおよび1, 1, 2-トリクロロエタンから成る群から選ばれる有機ハロゲン化合物であり、水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質の添加量の範囲は被処理地下水に対して100ppm以上、好ましくは500～10000ppmである。水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質としては上述の亜硫酸水素ナトリウムの他に二亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）、ピロ亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）などがある。これらの還元性物質が鉄粉との接触による有機ハロゲン物質の分解作用を著しく加速

する理由は次の通りと考えられる。

【0008】排水処理の長い経験によれば鉄粉の反応力は、表面が酸化されることで徐々に低下することがわかっていて、そのため常に新たな表面を出し続けることが反応性を持続させるために必要であると考えられる。これは有機ハロゲン化合物の分解に関しても当てはまることである。鉄粉の表面の酸化を防止するため、気層を完全に二酸化炭素で置換した場合の実験結果を参考例1として示した。この結果によれば、空気雰囲気下の場合と比較して反応が速かったことが認められ、上記の仮定が正しいことが認められる。

【0009】けれども、発明の目的とする有機ハロゲン化合物の分解が必要とされる状況を見ると、反応が行われるのは地盤を形成している比較的浅部の土壌であり、現実には酸素を完全に絶った状態を構築することは非常に困難である。そこで、これを達成させるために最も有効な方法の一つとして還元剤を使用する方法が考えられる。もし、安価で環境上の問題を引き起こさない還元剤を共存させることにより、鉄粉近傍の脱酸素をはかることができれば鉄粉の表面に生成した酸化物を還元することで鉄粉の新表面の露呈を促進することになる。その際に必要な性質として、新表面の現れる速度の制御が行われることがさらに必要になる。すなわち、新表面が必要な汚染物質の分解反応が行われる前に再度被覆されないこと、および必要以上に急速に新表面が出ないことである。前者の場合は、反応が阻害されることになり、後者の場合は急激な反応に伴う安全上の問題、鉄粉の消費が激しいなどのような経済的問題などから好ましくないからである。

【0010】このような観点から検討すると、還元剤添加後のpHがアルカリ性であった場合水酸化第一鉄の沈殿が生成し、新表面を覆ってしまうことが考えられること、また強酸性下では鉄粉が水素を発生しながら急速に溶解してしまうことから、望ましいとは言えない。

【0011】そこで本発明者らは本反応のために最も有効な反応促進剤として、水溶性で弱酸性を示す還元性物質の使用が有効であると推定し、一連の検討を行った。これに該当する物質として無機物質・有機物質が各種あげられるが、環境を浄化する目的と経済的側面から考えて現実的に使用可能な物質は無機物質であろうと考えた。還元性を示す有機物質は一般的に効力が弱く元の値段が高い上に無機物質と比較して多くを使用しなくてはならないからである。また無機物質の中でも土壌中で富栄養化など問題を起こす可能性がある硝酸、磷酸関連の物質でないことが望ましい。さらに反応のpHは鉄粉が

水素発生を伴わないpH=3.5以上の弱酸性域、あるいは新たな鉄粉表面から溶出した第一鉄イオンが水酸化物としての沈殿をほとんど示さないpH=8程度の間が望ましいと予測した。発明者らはこのような条件を満たす物質として、亜硫酸水素ナトリウム・二亜硫酸ナトリウム・ピロ亜硫酸ナトリウムを選択し試験した結果、実施例に示すように顕著な反応促進効果が得られることがわかった。同様な還元剤でも亜硫酸ナトリウムを使用すると促進効果が得られなかった。これは亜硫酸ナトリウムが溶液をアルカリ性とするため上述の理由により水酸化物の沈殿を生じてしまうためと考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の方法によれば、水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質、特に亜硫酸水素ナトリウムを併用することによって鉄粉による有機ハロゲン化合物の還元が著しく促進され、反応速度を速めることができる。

【0013】水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質は鉄粉と一緒に同時に地下に注入してもよいし、あるいは鉄粉注入とは別の経路で予め被処理汚染源に添加してもよい。水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質の添加量が被処理物に対して100ppm未満であれば水溶性であって水中で弱酸性を示す還元性物質の併用効果が極めて低く実用的でない。したがって添加量は100ppm以上であることが望ましい。さらに望ましい添加量の範囲は500~10000ppmである。これは、添加量が500ppm以上ではさらに顕著な反応促進効果が見られるが、10000ppmを超えると処理に要する薬剤費が高くなり実用的でなくなるからである。

【0014】

【実施例1】有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレン(TCE)100ppmを含有する水に亜硫酸水素ナトリウムを500ppm加え、さらに鉄粉(同和鉄粉株式会社製E-200)を6000~12000ppm添加して容器内に密封した後、容器を振とうした。容器上部のヘッドスペースから一定時間毎にガスのサンプルを採取し、トリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。測定結果を表1および図1に示す。表1および図1から明らかなように、時間の経過と共にトリクロロエチレン濃度は急速に減少し、例えば鉄粉添加量が6000ppmの場合、8日後にはトリクロロエチレンの濃度が10ppm以下に減少した。

【0015】

【表1】

TCE濃度の経時変化 (単位: ppm)

TCEの初濃度: 100 ppm

NaHSO₃の添加量: 500 ppm

日数	Fe添加量=6000ppm	Fe添加量=12000ppm
1	72.6	52.4
2	56.8	33.2
3	43.3	19.2
4	33.5	9.92
5	23.5	5.82
6	17.1	3.39
7	12.5	2.08
8	8.73	1.38
9	6.69	1.21
12	3.08	0.75
13	2.27	0.64

【0016】

【比較例】亜硫酸水素ナトリウムを添加しなかった点を除けば実施例と同じ条件でトリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。得られた結果を表2および実施例の結果と併せて図1に示す。表2および図1によれば、亜硫酸水素ナトリウムを使用しなくても鉄粉の使用によっ

てトリクロロエチレン濃度は時間経過と共に着実に低下するが、例えば鉄粉を6000ppm添加した場合、トリクロロエチレン濃度が10ppm以下まで低下するには26日以上時間を要した。

【0017】

【表2】

TCE濃度の経時変化 (単位: ppm)

TCEの初濃度: 100 ppm

NaHSO₃の添加: なし

日数	Fe添加量=6000ppm	Fe添加量=12000ppm
1	91.8	89.1
2	82.6	75.8
3	75.8	66.1
4	68.9	58.5
5	66.5	53.3
6	63.0	48.5
7	58.4	44.1
8	54.5	38.5
9	51.5	34.5
10	49.8	30.8
13	40.3	20.4
14	37.7	17.5
20	25.2	
26	12.6	2.64

【0018】

【実施例2】有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチ

レン(TCE) 100 ppmを含有する水に二亜硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₅)を500 ppm加え、さら

に鉄粉（同和鉄粉株式会社製E-200）を6000ppm添加して容器内に密封した後、容器を振とうした。容器上部のヘッドスペースから一定時間毎にガスのサンプルを採取し、トリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。測定中のpHは4.7～6.6であった。測定結果を表3および図2に示す。表3および図2から明ら

かなように、時間の経過と共にトリクロロエチレン濃度は急速に減少し、鉄粉添加量が6000ppmの場合、10日後にはトリクロロエチレンの濃度が10ppm以下に減少した。

【0019】

【表3】

TCE濃度の経時変化（単位：ppm）

TCEの初濃度：100ppm

Na₂S₂O₅の添加量：500ppm

日数	Fe添加量=6000ppm
0	100.0
2	81.6
5	39.8
7	25.1
9	13.4
15	2.6
26	0.4

【0020】

【実施例3】有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレン（TCE）100ppmを含有する水にピロ亜硫酸ナトリウムを500ppm加え、さらに鉄粉（同和鉄粉株式会社製E-200）を6000ppm添加して容器内に密封した後、容器を振とうした。容器上部のヘッドスペースから一定時間毎にガスのサンプルを採取し、トリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。測定中の

pHは4.3～6.6であった。測定結果を表4および図3に示す。表4および図3から明らかなように、時間の経過と共にトリクロロエチレン濃度は急速に減少し、鉄粉添加量が6000ppmの場合、10日後にはトリクロロエチレンの濃度が10ppm以下に減少した。

【0021】

【表4】

TCE濃度の経時変化（単位：ppm）

TCEの初濃度：100ppm

Na₂S₂O₄の添加量：500ppm

日数	Fe添加量=6000ppm
0	100.0
2	73.7
5	30.0
7	15.3
9	7.3
15	0.8
26	0.2

【0022】

【実施例4】有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレン（TCE）100ppmを含有する水に亜硫酸水素ナトリウム（NaHSO₃）を500ppm加え、さらに鉄粉（同和鉄粉株式会社製E-200）を6000ppm添加して容器内に密封した後、容器を振とうした。

容器上部のヘッドスペースから一定時間毎にガスのサンプルを採取し、トリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。測定中のpHは4.7～6.6であった。測定結果を表5および図4に示す。表5および図4から明らかなように、時間の経過と共にトリクロロエチレン濃度は急速に減少し、鉄粉添加量が6000ppmの場合、

10日後にはトリクロロエチレンの濃度が10ppm以下に減少した。

【0023】

【表5】

TCE濃度の経時変化(単位: ppm)

TCEの初濃度: 100ppm

NaHSO₃の添加量: 500ppm

日数	Fe添加量=6000ppm
1	100.0
5	28.8
8	12.4
12	3.1
15	1.7
17	1.1
19	0.8
22	0.6
27	0.3
30	0.2

【0024】

【参考例1】有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレン(TCE)100ppmを含有する水に鉄粉(同和鉄粉株式会社製E-200)を6000ppm添加して空気とともに容器内に密封した後、容器を振とうした。容器上部のヘッドスペースから一定時間毎にガスのサンプルを採取し、トリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。一方、容器内の空気を100%CO₂で置換し

た以外は同様の実験を行った。測定結果を表6および図5に示す。表6および図5から明らかなように、時間の経過と共にトリクロロエチレン濃度は減少するが、空気をCO₂で置換させた場合は反応速度が顕著に改善されることがわかる。

【0025】

【表6】

TCE濃度の経時変化(単位: ppm)

TCEの初濃度: 100ppm

NaHSO₃の添加量: 500ppm

日数	Fe添加量=6000ppm 空气中	Fe添加量=6000ppm CO ₂ ガス中
1	100.00	100.00
3	81.27	80.56
7	64.12	50.38
15	37.73	18.75
45	10.10	0.85

【0026】

【参考例2】有機ハロゲン化合物としてトリクロロエチレン(TCE)100ppmを含有する水に(1)鉄粉10000ppmのみ、(2)鉄粉10000ppmと亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)0.04M、(3)鉄粉10000ppmと亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)0.04Mをそれぞれ添加して容器内に密封した後、容器を振とうした。容器上部のヘッドスペースか

ら一定時間毎にガスのサンプルを採取し、トリクロロエチレン濃度の経時変化を測定した。測定結果を表6および図7に示す。表6および図7から明らかなように、時間の経過と共にトリクロロエチレン濃度は減少するが、鉄粉のみ添加の場合は速度が小さく、鉄粉と亜硫酸ナトリウムとを共存させた場合は反応速度が僅かに促進される。これに対し、鉄粉と亜硫酸水素ナトリウムとを共存させた場合は反応速度が顕著に促進される。

【0027】

【表7】

TCE濃度の経時変化 (単位: ppm)

TCEの初濃度: 100 ppm

NaHSO₃の添加量: 500 ppm

日数	Fe添加量 10,000ppm	Fe添加量 10,000ppm +Na ₂ SO ₃ (0.04M) pH=9.3~9.2	Fe添加量 10,000ppm +NaHSO ₃ (0.04M) pH=4.7~6.6
0	500	500	500
1	464	471	375
2	424	398	232
3	381	335	140
4	302	268	75.4
5	260	196	38.4
6	234	145	26.2

【0028】

【発明の効果】上記実施例および比較例に示されたように、比較例（鉄粉単独使用の場合）では、鉄粉添加量が6000ppmおよび12000ppmの場合トリクロロエチレンを90%還元するのに要した日数はそれぞれ26日以上および14日以上であったが、実施例（亜硫酸水素ナトリウム500ppmを鉄粉と併用添加した場合）ではそれぞれ8日および4日であった。すなわち、本発明の方法によって有機ハロゲン化合物で汚染された土壌や地下水の鉄粉による浄化処理の速度を著しく改善することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および比較例におけるトリクロロエチレン濃度の経時変化を示すグラフである。

【図2】実施例2および比較例におけるトリクロロエチレン濃度の経時変化を示すグラフである。

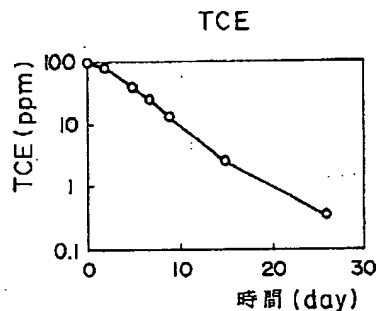
【図3】実施例3および比較例におけるトリクロロエチレン濃度の経時変化を示すグラフである。

【図4】実施例4および比較例におけるトリクロロエチレン濃度の経時変化を示すグラフである。

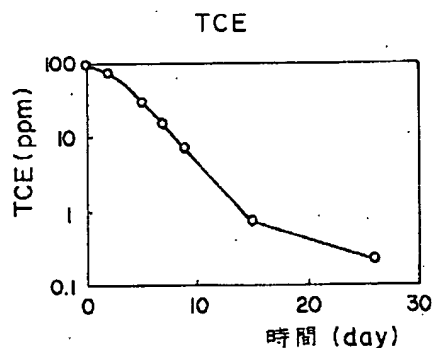
【図5】参考例1および比較例におけるトリクロロエチレン濃度の経時変化を示すグラフである。

【図6】参考例2および比較例におけるトリクロロエチレン濃度の経時変化を示すグラフである。

【図2】

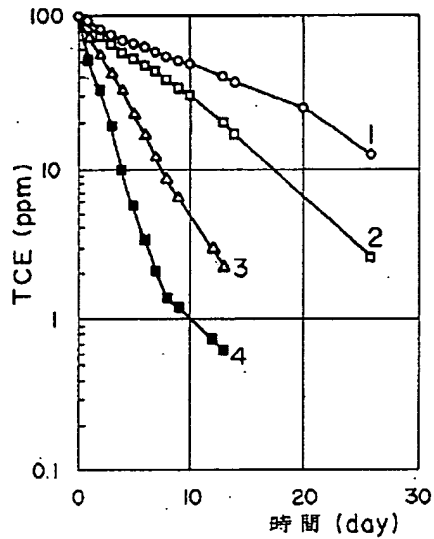


【図3】



【図1】

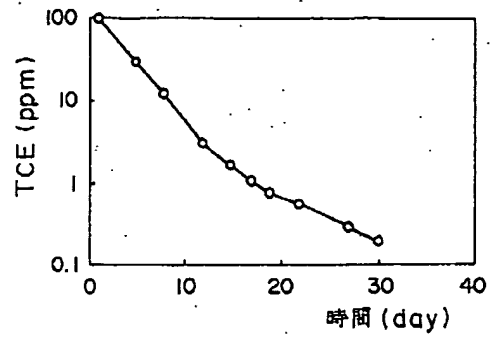
TCE 濃度の経時変化



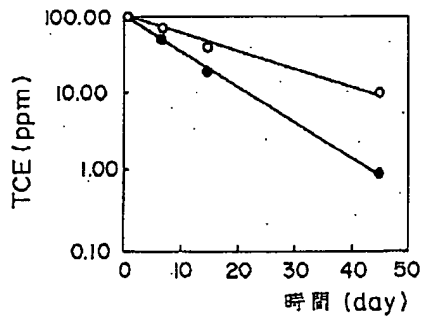
- 1: Fe = 6000ppm, NaHSO₃ = 無添加
 2: Fe = 12000ppm, NaHSO₃ = 無添加
 3: Fe = 6000ppm, NaHSO₃ = 500ppm
 4: Fe = 12000ppm, NaHSO₃ = 500ppm

【図4】

TCE



【図5】



【図6】

